

### 3-Azidopropane-1,2-diol로 쇠연장된 GAP/PTMG 폴리우레탄의 상거동

김형석 · 유종성 · 권정옥<sup>†</sup> · 김정수 · 이동선 · 노시태 · 장영옥\* · 김동국\*\* · 권순길\*\*\*

한양대학교 화학공학과, \*한양대학교 바이오테크놀로지학과, \*\*한양대학교 응용화학학과, \*\*\*국방과학연구소  
(2009년 10월 13일 접수, 2010년 4월 13일 채택)

### Phase Behaviors of the GAP/PTMG Polyurethanes Chain Extended with 3-Azidopropane-1,2-Diol

Hyoungh-Sug Kim, Jong-Sung You, Jung-Ohk Kweon<sup>†</sup>, Jung-su Kim, Tong-sun Lee, Si-Tae Noh, Young-Ok Jang\*, Dong-kuk Kim\*\*, and Sun-Kil Kwon\*\*\*

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea*

*\*Department of Bio-Nano Technology, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea*

*\*\*Department of Applied Chemistry, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea*

*\*\*\*Agency for Defense Development, Daejeon 305-152, Korea*

*(Received October 13, 2009; Accepted April 13, 2010)*

에너지 함유 쇠연장제인 3-azidopropane-1,2-diol (AzPD)로 쇠연장된 에너지 함유 폴리우레탄의 특성을 고찰하기 위하여 비교연구법을 수행하였다. 이를 위하여 AzPD, 1,4-BD, 또는 1,5-PD 쇠연장제를 갖는 poly(glycidyl azide)/poly(tetramethylene oxide)계 에너지 함유 세그멘티드 폴리우레탄(energetic segmented polyurethane, GAP/PTMG ESPU)을 dimethyl formamide (DMF) 용매에서 합성하여 상거동을 고찰하였다. 상거동은 fourier transform infrared-attenuated total reflection spectroscopy (ATR FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC), 및 dynamic mechanical analysis (DMA)를 이용하여 분석하였다. ATR FT-IR spectrum 분석결과 7일 경과 시편의 GAP/PTMG AzESPU의 수소결합하지 않은 C=O 분율이 0.5로 각각 0.44 및 0.41인 GAP/PTMG BDESPU 및 GAP/PTMG PDESPU 보다 높았고, 제조 후 60일 경과 시편의 경우 0.26~0.29의 범위로 큰 차가 없었다. 제조 후 7일 경과 GAP/PTMG AzESPU 시편의 DMA curves는 무정형 고분자의 거동과 유사하였으며, GAP/PTMG BDESPU와 GAP/PTMG PDESPU는 고무평탄구간과 연성 흐름 구간을 갖는 점탄성 거동을 나타냈다. 그러나, 제조 후 60일 경과 GAP/PTMG AzESPU의 DMA curves는 GAP/PTMG PDESPU와 같이 고무평탄구간과 연성 흐름 구간을 갖는 점탄성 거동을 나타냈다. ATR FT-IR, DSC 및 DMA 분석을 이용한 상거동 고찰로부터 AzPD로 쇠연장된 GAP/PTMG ESPU는 1,4-BD 또는 1,5-PD로 쇠연장된 GAP/PTMG ESPU보다 구성성분간의 상혼합이 잘 이루어지거나 적절한 조건에서 상형평에 도달되면 GAP/PTMG PDESPU와 유사한 TPE의 점탄성 거동을 나타냈다.

We perform a comparative study to investigate the properties of the new energetic chain extender (AzPD). A series of poly(glycidyl azide)/poly(tetramethylene oxide)-based energetic segmented polyurethane (GAP/PTMG ESPU) with different chain extender, which is 3-azidopropane-1,2-diol (AzPD), 1,4-butane diol (1,4-BD), or 1,5 pentane diol (1,5-PD), was synthesized by solution polymerization in dimethyl formamide (DMF) and their phase behaviors were investigated. The ESPUs were characterized with Fourier transform infrared-attenuated total reflection spectroscopy (ATR FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC), and dynamic mechanical analysis (DMA). The results of the ATR FT-IR analysis of the urethane carbonyl group region showed that the 'free' C=O fraction was higher in GAP/PTMG AzESPU (0.5) than GAP/PTMG BDESPU (0.44) and GAP/PTMG PDESPU (0.41) for 7 days samples after preparation and that it was similar in the range of 0.26~0.29 for three 60 days ESPU samples. DMA curves of the GAP/PTMG AzESPU for 7 days samples showed amorphous polymers, but GAP/PTMG BDESPU and GAP/PTMG PDESPU showed viscoelastic behaviors with rubbery plateau and the flow region. However, DMA curves of the GAP/PTMG AzESPU for 60 days samples showed viscoelastic behaviors with rubbery plateau and the flow region like GAP/PTMG PDESPU, but GAP/PTMG BDESPU did not show the flow region. From phase behaviors with ATR FT-IR, DSC and DMA analysis, GAP/PTMG AzESPU showed good phase-mixing between components. However, it represented viscoelastic behavior of TPE similar to GAP/PTMG PDESPU according to phase equilibrium progress with aging time.

**Keywords:** polyurethane, energetic binder, viscoelastic behaviors, energetic chain extender

<sup>†</sup> 교신저자 (e-mail: jokweon@hanyang.ac.kr)

## 1. 서 론

Glycidyl azide polymer (GAP)는 분해될 때 높은 에너지를 방출하는 azide (-N<sub>3</sub>)기를 포함하는 고에너지 고분자 물질이다. 이러한 고에너지 물질은 차세대 추진제의 원료 물질로 이용될 수 있어 많은 연구가 이루어지고 있으며, azide계 또는 nitrate계 중합체가 특히 관심을 끌고 있으며 이들의 실용화가 이루어지고 있다[1-4].

추진제용 ETPE (Energetic Thermoplastic Elastomer)의 요구물성은 다음과 같다. 추진제 구성물질과 에너지 함유 물질의 분해 온도를 고려하여 압출 공정에서의 압력에 의한 분해를 최대한 방지하여 작업의 안전성을 확보하기 위해서는 ETPUs (Energetic Thermoplastic Polyurethanes)의 고체 추진제 응용에 있어 가공성, 작업성 향상을 위해서 녹는점이 60~120 °C 범위에 형성되면서 상온에서는 추진제로서 갖추어야 할 일반적 물성을 만족해야 한다. 또한 바인더의 추진제에 적용 조건 중 유리전이 온도(glass transition temperature : T<sub>g</sub>)가 있으며, 로켓트 모터가 작동되는 온도 범위 내에서 추진제는 충분한 탄성을 유지 해야 하기 때문에 T<sub>g</sub>는 적어도 -40 °C 이하가 되어야 한다.

에너지 함유 고분자들은 높은 에너지를 갖지만 취약한 기계적 성질을 갖고 있기 때문에 그 성질의 개선 연구가 필요하다. 종래의 대부분 에너지 함유 바인더를 이용한 추진제용 결합제는 prepolymer를 화학 결합체에 의하여 가교시킨 thermosetting elastomer (TSE)로 제조 후 목적에 부합되도록 사용하는 것이 일반적이었으며, GAP계도 다양하게 개발되었다. 그러나 TSE 결합체계 추진제는 화학적 결합에 의하여 분자간 가교가 이루어지므로 한번 성형되면 영구적으로 그 형태를 유지하게 되어 그 형태를 변화시킬 수 없을 뿐만 아니라 쓸모없어진 추진제의 폐기처분에도 많은 문제점을 지니고 있다. 또한 한정된 pot-life가 있는 화학반응시간의 제약이 있어 바인더가 mixer 내부에서 모두 화학반응이 일어나기 전에 casting이 완료되어야 하며 물성의 한계가 있어 그 사용범위가 국한된다. 또 열적으로 불안정한 화학 결합이나 저장잠열에 의한 자연 폭발 등의 문제도 새로운 형태의 결합체를 필요로 하게 되었다. 이러한 결점의 해결방안으로 도입된 결합체계는 물리적 가교구조가 있는 결합체로서 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer, TPE)를 바탕으로 한 결합체의 개발이다. 이 TPE는 재활용이 가능하다. TPE는 공유결합에 의해 가교되는 기존의 GAP계 추진제용 바인더인 열경화성 고무와 달리 물리적인 2차 결합에 의해 가교되어 유연성, 고무 탄성 및 충격흡수성 등의 전형적인 고무와 같은 특성을 나타내며, 경화반응 과정 및 pot-life가 없고, 연속적인 용융가공과 재활용이 가능한 소재로 미래형 에너지 함유 바인더로 주목받고 있는 물질계이다.

TPE[5,6]는 상온 이상에서 유리영역을 형성하는 stiff한 결정성의 hard segment (HS) (또는 block)가 rubbery한 soft segment (SS) (또는 block)들과 상분리 현상이 생겨나 물리적인 가교를 형성하여 탄성체를 이루게 된다. TPE는 물리적 결합이 특정온도 범위에서 가역적으로 형성 또는 제거될 수 있어 분자설계에 따라 적합한 가공온도 및 기계적 물성을 가질 수 있다. 여러 형태의 TPE가 있으며, 이들 중 segmented polyurethane (SPU), segmented polyester, 및 segmented polyamide 등과 같이 HS와 SS가 분절화 되어 다중블럭을 이루는 분절화된 공중합체(segmented copolymer)에서와 같이 결정성 또는 수소결합으로 형성된 HS의 집합체가 물리적 결합을 이루는 형태의 TPE가 다양한 GAP계 ETPE로 개발되고 있다.

SS를 형성하는 에너지함유 물질을 macrodiol로 도입하여 이소시아네이트와의 우레탄 반응으로 ETPE를 형성하는 SPU type 에너지 함

Table 1. Chain Extenders

Name (Abbrivation)	Structure	Properties
3-azidopropane-1,2-diol (AzPD)		New energetic chain extender Branch structure
1,4 butane-diol (1,4 BD)		Even carbon number, Linear structure
1,5 pentane-diol (1,5 PD)		Odd carbon number, Llinear structure

유 폴리우레탄에 대한 연구가 추진제의 고 에너지화의 요구에 의하여 활발히 진행되고 있다. SPU는 경직한 분자쇄인 HS와 유연한 구조의 SS로 이루어진 segmented block copolymer로서 각 segment는 서로 열역학적 비친화성에 의하여 상분리 현상을 일으켜 각각 hard domain (HD)과 soft domain (SD)을 형성한다. HS는 경직한 분자사슬로 구성되어 상온보다 높은 T<sub>g</sub>를 가지며, SS는 상온보다 낮은 T<sub>g</sub>를 갖는 유연한 분자사슬로 이루어진다. 이들 두 segment는 열역학적 비친화성으로 인하여 HS로 이루어지며 상호 물리적 결합을 갖는 HD와 SS로 이루어진 SD으로 미세 상분리된 불균일계 구조를 형성한다. HD는 HS의 높은 T<sub>g</sub>로 인하여 상온에서 유리상태로 존재하며, 반면 SD는 SS의 T<sub>g</sub>가 상온보다 낮으므로 분자사슬의 움직임이 가능한 고무상태로 존재한다[7,8]. GAP을 이용하여 폴리우레탄을 제조하였을 때, SS는 무정형의 GAP이고, HS는 우레탄 결합을 가지고 있는 이소시아네이트와 쇄연장제이다. ETPU의 추진제 성분으로서의 특성을 최적화하기 위하여 도입되는 성분인 쇄연장제와 이소시아네이트는 에너지 미함유 물질로 주로 구성되어, 최종 ETPU의 에너지 함유량을 감소시키는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 단점을 보완하고, ETPU의 에너지 함유량을 높이기 위하여 새로운 에너지 함유 쇄연장제인 3-azidopropane-1,2-diol (AzPD)이 도입된 에너지 함유 폴리우레탄을 합성하고 ETPE의 응용특성에 주요한 영향을 미치는 상거동 특성을 고찰하고자 한다. 이러한 목적을 위하여 저온특성 개선에 매우 유리한 낮은 유리전이 온도의 PTMG를 copolyol로 도입한 GAP계 에너지 함유 세그멘티드폴리우레탄(GAP/PTMG-ESPU)을 합성하고, 그 상거동 특성을 기존 쇄연장제인 1,4-butane diol (1,4-BD) 및 1,5-pentane diol (1,5-PD)를 도입한 GAP/PTMG-ESPU의 상거동 특성과 비교연구를 통하여 고찰하고자 한다. 1,4-butane diol (1,4-BD) 및 1,5-pentane diol (1,5-PD)과 같은 쇄연장제는 HS의 상호작용효과가 다르게 나타나는 것으로 알려져 있는 구조[9]로 선택하였으며, 각각의 특성은 Table 1에 나타낸 바와 같다.

## 2. 실 험

### 2.1. 물질

Glycidyl azide polymer (GAP; M<sub>w</sub> = 2400; 헬스캡)와 poly(tetramethylene glycol ether) (PTMG; M<sub>w</sub> = 2000; BASF)는 사용 전 8 h 동안 60 °C에서 진공 건조하여 사용하였다. 4,4'-Methylenebis(phenylisocyanate) (MDI, 금호미쓰이화학)는 용융 후 투명한 액체부분을 사용하였고, 1,4-butanediol (1,4-BD; M<sub>w</sub> = 90; JUNSEI Co), 1,5-pentanediol (1,5-PD; M<sub>w</sub> = 104; Aldrich) 및 dimethyl formamide (DMF; Samchun chemical Co.)는 4 Å molecular sieve로 7일간 처리 후 사용하였다. 촉매로는 dibutyl tin dilaurate (DBTDL; Aldrich ; > 95%)를 사용하였다. 3-Azidopropane-1,2-diol (AzBD; M<sub>w</sub> = 104)는 3-chloro- 1,2-butanediol 과 sodium azide (NaN<sub>3</sub>)를 100 °C의 DMF용매 조건에서 8 h 반응하여

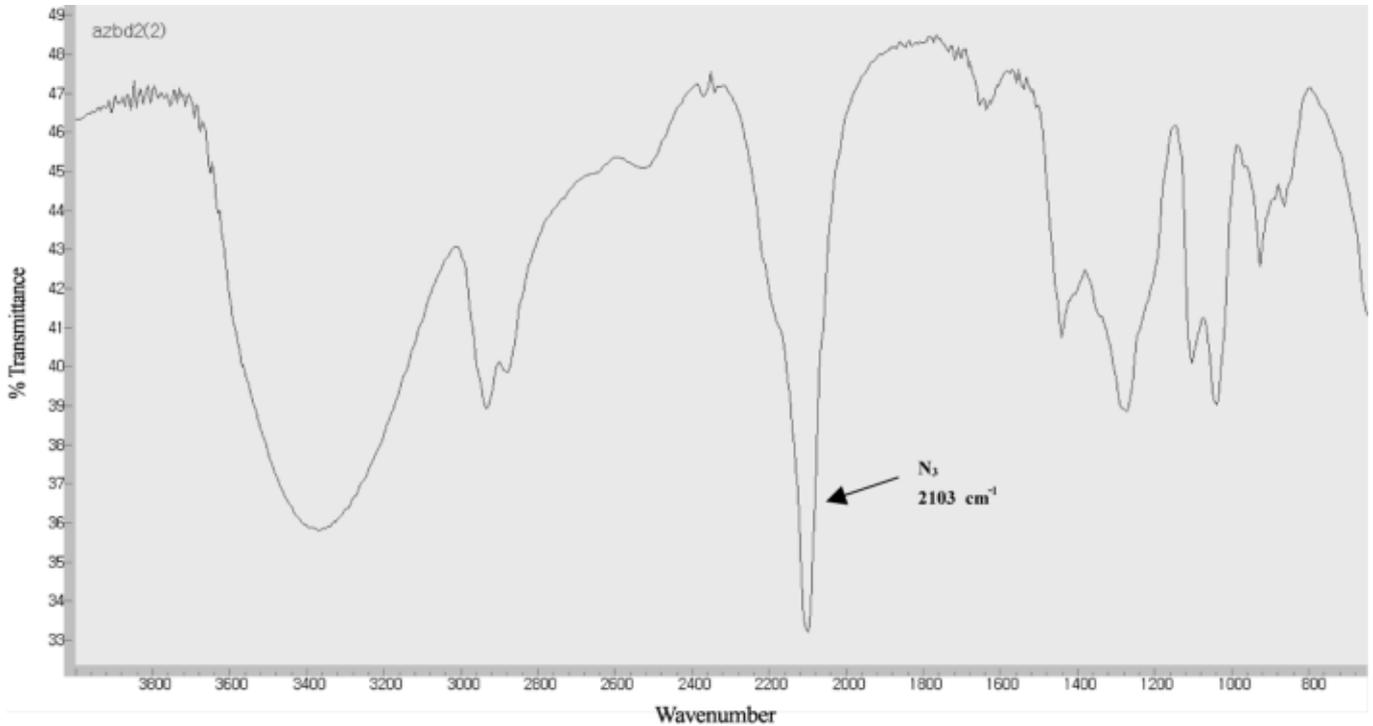


Figure 1. FT-IR spectrum of 3-Azido-1,2-propanediol (AzPD).

Table 2. Composition and Molecular Weight (MW) of the GAP/PTMG ESUs

Sample code	Co-polyol ratio (wt%)		Isocyanate	Chain extender	Energetic material (wt%)	HS wt%	MW from GPC	
	GAP	PTMG					M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>
G <sub>25</sub> S5PT <sub>20</sub> 45-M-BDH32	55	45		1,4-BD	40	32	100 K	3.5
G <sub>25</sub> S5PT <sub>20</sub> 45-M-PDH32	55	45	MDI	1,5-PD	40	32	92 K	2.9
G <sub>25</sub> S5PT <sub>20</sub> 45-M-AzH32	55	45		AzBD	45	32	61 K	2.4

언어진 생성물을 이용하였다[10]. 생성물의 FT-IR spectra를 Figure 1에 나타냈다.

## 2.2. 합성

GAP/PTMG 공중합체의 합성은 Table 2의 조성에 따라 Figure 2와 같은 반응과정으로 수행하였다. 아르곤 분위기하에서 기계적 교반기와 교반봉, 온도계 및 온도 조절기를 갖춘 4구형 반응기 안에 잘 건조된 GAP과 DMF를 넣고 교반하여 용해시킨 다음, 반응기 내부 용액의 온도를 70 °C까지 서서히 승온하여 온도가 안정되면 촉매를 투입하고, 전체 반응에 소요되는 정량의 MDI를 투입하였고, 80 °C에서 6 h 동안 반응시켰다. 그리고 DMF에 용해된 PTMG를 투입하고 60 °C에서 2 h 동안 반응시킨 후, 쇠연장제를 투입한 후 60 °C이하에서 2 h 동안 반응을 유지시켰다. 반응은 적외선 분광법 이용해 자유 NCO 진동 피크인 2270 cm<sup>-1</sup>가 소멸된 것을 확인한 후 약 20 min 간 더 교반 후 종료하였다. 반응시킨 고분자는 테프론 코팅된 판에 캐스팅한 뒤, 공기 순환식 강제 열풍 건조기 내에서 60 °C를 유지하며 3일 동안 DMF를 건조하여 TPU 시트를 얻었다. 그리고 TPU 시트 내의 DMF 잔량을 제거하기 위하여 진공 건조기를 80 °C, 2 mmHg로 감압하여 다시 7일 동안 건조시켜 필름을 제조하고 상온의 데시케이터에 보관하여 특성을 분석하였다.

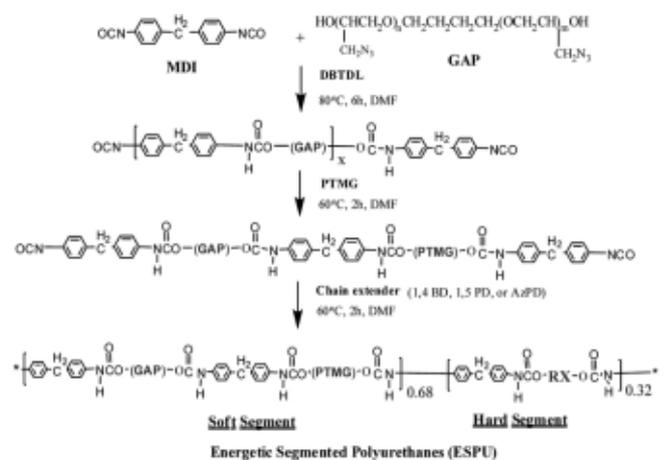


Figure 2. Synthetic process of GAP/PTMG ESUs.

## 2.3. 측정

폴리우레탄의 합성은 퓨리에 트라스폼 적외선분광기(fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR, Bio-Rad FTS-7)를 이용하여 확인하였으며, 상온 및 질소 조건의 4000~400 cm<sup>-1</sup> 범위에서 KBr 셀에 THF로 용해한 1% (w/v)용액을 얇게 코팅한 후 건조하여 측정하였다.

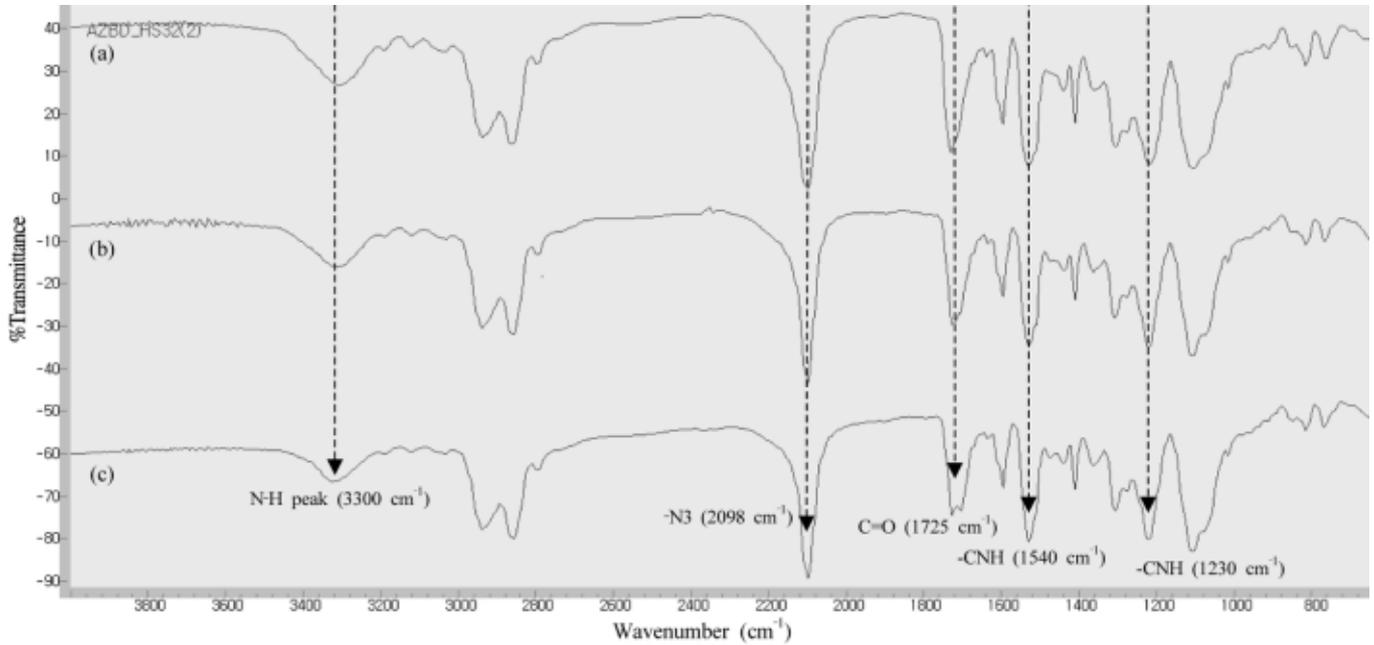


Figure 3. FT-IR Spectra of the ESPU solutions : (a)  $G_{2555PT_{2045}}-M-AzH32$ , (b)  $G_{2555PT_{2045}}-M-PDH32$ , and (c)  $G_{2555PT_{2045}}-M-BDH32$ .

합성된 고분자의 평균 분자량 측정은 Water사의 겔투과크로마토그래피 (gel permeation chromatographic, GPC, Waters)를 이용하여 측정했다. 표준시료는 polystyrene, 이동상은 THF, 유량은 1.0 mL/min, 컬럼의 온도는 35 °C, 검출기는 refractive index (RI)를 사용했다. 측정농도는 0.3 wt%로 하였다. Attenuated-total-reflection fourier transform infrared (ATR-FTIR, Nicolet Protege 460 FTIR spectrophotometer)를 이용하여 필름 시편의 absorbance spectra를 얻었다. 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC, DSC 2010, TA instrument)를 이용하여 합성된 고분자의 열적거동을 관찰하였고, 온도범위 -70~100 °C에서 10 °C/min의 승온 속도로 질소 분위기하에서 측정하였다. 샘플 무게는 10~10.5 mg이었다. 유리전이온도( $T_g$ )는 열용량 변화의 midpoint로서 결정되었다. 동적 기계적 분석기(dynamic mechanical analysis, DMA, DMA 2980, TA instrument)를 사용하여 TPU의 동력학적 특성을 조사하였다. 주파수는 1 Hz로 고정하고, 온도범위 -100~150 °C, 승온 속도 2 °C/min 조건에서 동적기계적 특성을 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

SPU는 HS와 SS사이의 열역학적 비혼화성으로 다상분상 구조를 형성하는 TPE이다[6,8,9]. HS는 저분자량의 디올류 또는 디아민류에 의해 쇠연장된 디이소시아네이트로 주로 구성되며, SS는 주로 분자량 600~3000 사이의 폴리에테르 또는 폴리에스테르로 구성된다. 물리적 가교점 또는 충전제로서 작용하는 HS는 결정성 또는 무정형 유리질 상태로 존재하고, SS는 탄성(elasticity)을 주며 고무상으로 존재하므로 하드와 소프트 세그먼트를 적절히 조절하여 고유한 특성의 SPU 제조할 수 있다. SPU의 특성은 고분자의 화학적 구조에 의해서도 주요하게 결정되지만 가공 및 고분자반응 후 처리과정 동안 고분자의 다상 구조(multiphase structure)와 모폴로지의 조절에 의해서도 중요하게 결정된다. 일반적으로 SPU의 다상구조는 열이력 및 가공 조건 등에 크게 영향을 받아 비평형 상분리로부터 형성되는 것으로 받아들여지고 있으며, 이러한 영향들이 SPU의 상거동에 미치는 영향에 관한 많

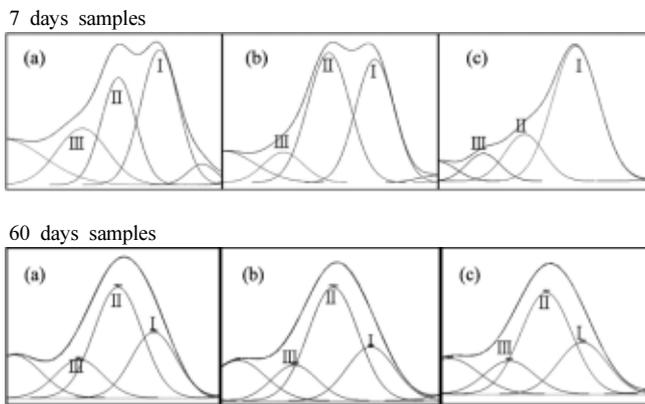
은 연구가 이루어지고 있다[11]. 그러나 이러한 연구 방법들이 대부분 열을 가하는 annealing방법임을 고려할 때 에너지 함유 물질의 경우 적절하지 않으며, 우레탄의 경우 부반응 등의 영향이 있을 수 있으므로, 본 연구에서는 80 °C에서 건조 및 annealing 과정을 1주일 진행하여 시편 제조 후 상온에서 7일, 20일, 및 60일 경과 시 시료의 특성을 측정하는 방법으로 상거동을 고찰하였다.

Figure 3에는 GAP과 PTMG를 사용하여 프리폴리머법으로 제조한 GAP/PTMG ESPUs의 FT-IR spectra를 나타냈다. Figure 3의 FT-IR spectra에서 보는 바와 같이 반응물 -OH기의 특성 피크인 3350  $cm^{-1}$ 의 broad band와 NCO기의 특성 피크인 2270  $cm^{-1}$ 가 거의 소멸되어 관찰되지 않는 것으로부터 반응물이 거의 모두 반응하였음을 알 수 있다. 또한 우레탄의 특성 피크인, 3342  $cm^{-1}$  (-NH stretching band), 1731  $cm^{-1}$  (amide I mode C=O stretching), 1540  $cm^{-1}$  (amide II mode, in plane NH bending vibration), 및 1230  $cm^{-1}$  (-CNH)가 나타났으며, GAP과 AzPD의  $N_3$  피크인 2102  $cm^{-1}$ 도 관찰되었다. 이 결과로부터 반응물질인 디이소시아네이트, 폴리올(GAP, PTMG) 및 쇠연장제들이 모두 반응하여 아지드기를 함유한 우레탄이 형성되었음을 알 수 있다. 합성된 GAP/PTMG ESPUs의 조성 및 분자량은 Table 2에 나타냈으며  $G_{2555PT_{2045}}-M-AzH32$ 의  $M_w$ 는 61 K로  $G_{2555PT_{2045}}-M-BDH32$  및  $G_{2555PT_{2045}}-M-PDH32$ 의 100 K 및 92 K보다 낮았으며, AzPD 쇠연장제 2차 알코올 구조의 낮은 반응성이 영향을 미친 것으로 생각할 수 있다. 분자량 분포는 2.4로 1,4-BD 및 1,5-PD 계의 3.5 및 2.9보다 낮았으며, 이는 분자량이 높은 고분자 보다 낮은 고분자의 일반적인 경향으로 볼 수 있다.

GAP/PTMG ESPU 우레탄기의 NH는 우레탄기 내의 -카보닐기(-C=O) 및 소프트 세그먼트의 에테르(-O-)와 수소결합 할 수 있다. SPU HD의 상거동은 카보닐기의 수소결합 정도를 분석함으로써 관찰할 수 있으며, 이는 FT-IR spectrum의 amide I band (-C=O stretching vibration)의 분석을 통해 주로 이루어진다[12,13]. Figure 4에 7일 및 60일 경과 GAP/PTMG ESPUs 시편의 ATR FT-IT spectrum의 -C=O stretching vibration 영역인 1600~1800  $cm^{-1}$ 의 curve-fitting 결과를 나타냈으며,

**Table 3. Deconvolution Data in the C=O Stretching Region**

	Free (I)	Disordered (II)	Ordered (III)	I/total	II/total	III/total	II+III/total
7 days samples							
G <sub>25</sub> 55PT <sub>20</sub> 45-M-AzH32	0.545 (1732 cm <sup>-1</sup> )	0.345 (1708 cm <sup>-1</sup> )	0.194 (1679 cm <sup>-1</sup> )	0.5	0.32	0.18	0.5
G <sub>25</sub> 55PT <sub>20</sub> 45-M-PDH32	0.357 (1729 cm <sup>-1</sup> )	0.414 (1705 cm <sup>-1</sup> )	0.091 (1681 cm <sup>-1</sup> )	0.41	0.48	0.11	0.59
G <sub>25</sub> 55PT <sub>20</sub> 45-M-BDH32	0.451 (1728 cm <sup>-1</sup> )	0.325 (1707 cm <sup>-1</sup> )	0.253 (1689 cm <sup>-1</sup> )	0.44	0.32	0.25	0.56
60 days samples							
G <sub>25</sub> 55PT <sub>20</sub> 45-M-AzH32	0.323 (1740 cm <sup>-1</sup> )	0.583 (1720 cm <sup>-1</sup> )	0.198 (1699 cm <sup>-1</sup> )	0.29	0.53	0.18	0.71
G <sub>25</sub> 55PT <sub>20</sub> 45-M-PDH32	0.303 (1733 cm <sup>-1</sup> )	0.619 (1713 cm <sup>-1</sup> )	0.196 (1693 cm <sup>-1</sup> )	0.27	0.55	0.18	0.73
G <sub>25</sub> 55PT <sub>20</sub> 45-M-BDH32	0.278 (1735 cm <sup>-1</sup> )	0.607 (1713 cm <sup>-1</sup> )	0.173 (1691 cm <sup>-1</sup> )	0.26	0.57	0.16	0.74

**Figure 4. Deconvoluted ATR FT-IR spectrum in the C=O stretching region : (a) G<sub>25</sub>55PT<sub>20</sub>45-M-BDH32, (b) G<sub>25</sub>55PT<sub>20</sub>45-M-PDH32, and (c) G<sub>25</sub>55PT<sub>20</sub>45-M-AzH32.**

피크 분석결과는 Table 3에 나타났다. SPU의 -C=O stretching vibration 영역은 주로 3개의 피크 성분으로 나타나며, 각 각 H-비결합('free'), H-결합의 불규칙구조('disordered', 무정형 HS, 또는 SS와 HD의 경계 등), 및 H-결합의 규칙구조('ordered', 결정성 HD, 규칙적 구조의 HD 등)에 해당하는 것으로 알려져 있다. Figure 4와 Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 비수소결합성의 비율이 7일 경과 시편의 경우 0.5~0.41인 반면, 60일 경과 시편은 0.29~0.27로 감소함을 관찰할 수 있다. 7일 경과 시편의 경우 비수소결합성의 함량은 G<sub>25</sub>55PT<sub>20</sub>45-M-AzH32 > G<sub>25</sub>55PT<sub>20</sub>45-M-BDH32 > G<sub>25</sub>55PT<sub>20</sub>45-M-PDH32 순으로 AzPD 쇤연장된 ESPU가 가장 많았고, 수소결합성의 함량은 비수소결합성의 함량의 역순으로 1,5-PD 쇤연장된 ESPU가 가장 많았다. 수소결합구조 중 규칙구조는 1,4-BD 쇤연장된 ESPU가 가장 많았으며, AzPD 쇤연장된 ESPU보다 연구된 ESPU 중 가장 적었다. 60일 경과 시편의 경우 이러한 차이는 비율 0.03 이하(3% 이하)로 7일 경과 시편의 경우보다 매우 낮았다. 위의 결과로부터 7일 시편의 경우 HS간의 물리적 상호작용은 G<sub>25</sub>55PT<sub>20</sub>45-M-AzH32 < G<sub>25</sub>55PT<sub>20</sub>45-M-BDH32 < G<sub>25</sub>55PT<sub>20</sub>45-M-PDH32 순으로 1,5-PD 쇤연장된 ESPU가 가장 많고, AzPD 쇤연장된 ESPU가 가장 적음을 알 수 있다. 또한 시간이 7일에서 60일로 경과됨에 따라 HS의 물리적 상호작용이 더 많이 이루어졌으며, 쇤연장제가 서로 다른 ESPU 사이의 차도 감소했음을 알 수 있다. 이는 시간이 경과함에 따라 GAP/PTMG ESPU 다성분 상구조의 상평형 진행의 결과로 볼 수 있다.

Figure 5(a)에 본 연구에 사용한 PTMG-diol과 GAP-diol의 DSC thermogram 및 열적변수들을 나타냈다. PTMG-diol은 각각 -80 °C와

26 °C에서 T<sub>g</sub> 및 T<sub>m</sub>을 나타내는 결정성 폴리올이며, GAP은 무정형 폴리올로 T<sub>g</sub>는 약 -44 °C로 나타났다. 이 결과는 무정형 GAP-diol의 경우 문헌 상 T<sub>g</sub>~ -45 °C[14]와 근사치로 나타났으며, 결정성 PTMG-diol 경우 알려진 T<sub>g</sub>~ -85 °C, T<sub>m</sub>~ 32 °C[14,15]보다 조금 높게 나타났으나, 열분석기 오차 범위인 5 °C와 차가 크지 않다.

Figure 5(b)와 (c)에 각각 7일과 60일 시편의 DSC thermogram 및 열적변수들을 나타냈다. Figure 5(b)의 7일 시편 DSC thermogram에서 약 -50~0 °C의 영역, 50~80 °C, 및 약 110 °C의 세 영역에서 전이를 관찰할 수 있다. SPU에서 유리전이 온도가 낮은 에테르계 폴리올의 유리전이는 온도는 주로 저온에서 나타나므로 -50~0 °C의 전이는 폴리올인 PTMG 또는 GAP의 유리전이영역으로 볼 수 있다. 유리전이 온도는 G<sub>25</sub>55PT<sub>20</sub>45-M-AzH32가 -31 °C로 가장 높게 나타났으며, G<sub>25</sub>55PT<sub>20</sub>45-M-BDH32와 G<sub>25</sub>55PT<sub>20</sub>45-M-PDH32는 각각 -40 °C와 -37 °C로 오차 범위에서 유사하게 나타났다. 에테르계 폴리올이 폴리우레탄의 소프트세그먼트로 도입되어 T<sub>g</sub>가 상승하는 것은 폴리에테르 폴리우레탄의 열적거동에서 일반적으로 관찰되는 현상이다. 이것은 단단한 하드세그먼트와 말단기의 화학결합에 의한 사슬 운동성 제한 및 에테르 산소와 우레탄 N-H기의 수소결합 상호작용에 의한 사슬 운동성의 제한으로 폴리에테르 소프트세그먼트의 유리전이온도가 증가하는 결과를 나타내는 것으로 설명할 수 있다. 같은 성분 및 같은 질량 %의 HS를 포함하는 폴리우레탄의 형성 결과로 폴리에테르 폴리올 T<sub>g</sub>의 증가 정도가 더 큰 것은 폴리에테르와 HS의 수소결합에 의한 상호작용이 더 큰 것으로 설명할 수 있다. 상혼합의 관점에서 보면 폴리올 T<sub>g</sub>의 증가 정도가 더 큰 것은 HS와 SS의 상호작용 즉 상혼합이 더 많이 이루어졌으며, HD의 형성이 더 적게 이루어졌다고 설명할 수 있다. G<sub>25</sub>55PT<sub>20</sub>45-M-AzH32의 T<sub>g</sub>가 가장 높게 나타난 결과는 앞의 ATR FT-IR결과와 잘 일치한다. 50~80 °C 전이는 우레탄 HD과 SS 사이의 H-bonding과 관계된 것으로 G<sub>25</sub>55PT<sub>20</sub>45-M-BDH32와 G<sub>25</sub>55PT<sub>20</sub>45-M-PDH32에서만 관찰된다. 약 110 °C영역의 전이는 우레탄 HS의 유리전이영역으로 오차범위에서 유사하며 G<sub>25</sub>55PT<sub>20</sub>45-M-AzH32에서는 G<sub>25</sub>55PT<sub>20</sub>45-M-BDH32와 G<sub>25</sub>55PT<sub>20</sub>45-M-PDH32에 비교하여 전이 현상이 매우 약하게 관찰되는 것을 알 수 있다. Figure 5(c)의 60일 시편 DSC thermogram에서 약 -35 °C 및 약 126 °C의 2영역에서 전이와 약 20 °C 흡열 피크를 관찰할 수 있었으며, 50~80 °C의 전이는 소멸되었음을 볼 수 있다. 7일에서 60일로 시간 경과에 따라 폴리올의 유리전이는 온도는 쇤연장제에 상관없이 약 -35 °C 유사해졌으며, G<sub>25</sub>55PT<sub>20</sub>45-M-AzH32의 경우 PTMG의 결정성 피크가 약 20 °C에서 나타났다. 우레탄 HS의 유리전이는 G<sub>25</sub>55PT<sub>20</sub>45-M-BDH32에서 관찰이 어려웠으며, G<sub>25</sub>55PT<sub>20</sub>45-M-PDH32와 G<sub>25</sub>55PT<sub>20</sub>45-M-AzH32에서는 7일 시편보다 높은 126 °C와 129 °C에서 나타났다. 이는 우레탄 HS

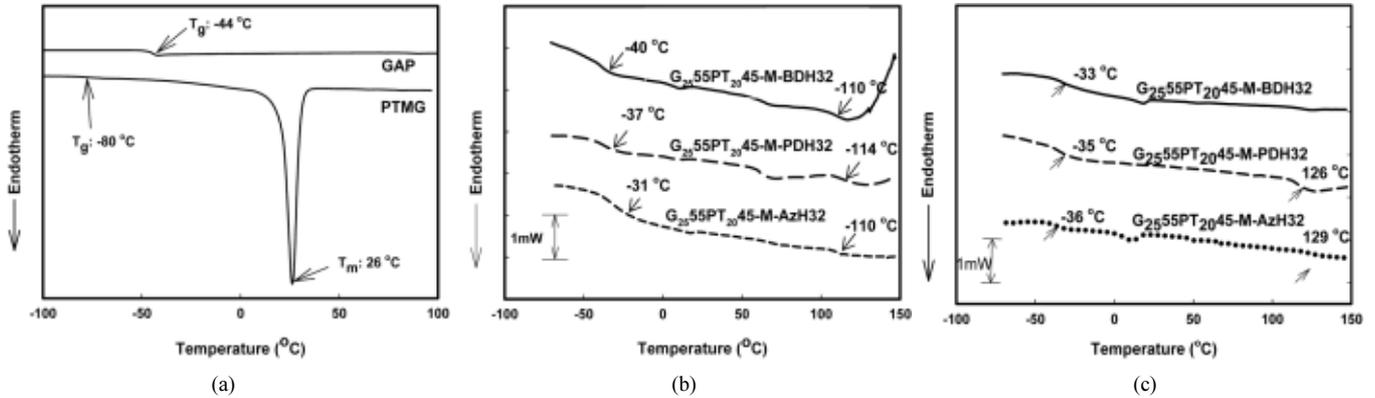


Figure 5. DSC thermograms : (a) polyols, (b) 7 days GAP/PTMG ESPUs, and (c) 60 days GAP/PTMG ESPUs.

Table 4. DMA Thermal Properties

	Storage G'		Loss G''		Tan $\delta$	
	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )		$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )		$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_s$ ( $^\circ\text{C}$ )
<b><math>G_{25}55PT_{20}45\text{-M-BDH32}</math></b>						
7 days	-31	-55	-31	-	-20	111
20 days	-32	-55	-30	-	-18	107
60 days	-31	-55	-30	-60	-19	104
<b><math>G_{25}55PT_{20}45\text{-M-PDH32}</math></b>						
7 days	-26	-58	-29	-	-17	110
20 days	-29	-58	-29	-	-12	107
60 days	-30	-60	-31	-60	-25	105
<b><math>G_{25}55PT_{20}45\text{-M-AzH32}</math></b>						
7 days	-23	-	-23	-	6	121
20 days	-22	-57	-21	-	7	109
60 days	-34	-61	-31	-63	-19	105

사슬의 유연성이 감소하였음을 나타내며, ATR FT-IR 결과에서 7일보다 60일 시편에서 우레탄 HD의 수소결합 함량이 증가한 것과 일치하는 결과이다. DSC 분석에서도 ATR FT-IR 결과에서와 같이 시간이 경과함에 따라 상거동의 변화를 관찰할 수 있었다. 초기의 상거동을 나타내는 7일 시편의 경우 가지 구조인 AzPD로 쉘연장된 ESPU는 높은 폴리올의  $T_g$ 와 하드도메인의 높은 free C=O 함량비로부터 HS와 SS 사이의 상혼합이 1,4-BD 및 1,5-PD의 ESPU보다 잘 이루어졌음을 알 수 있으며, 이는 가지 구조의 영향으로 볼 수 있다. 그러나 DSC결과와 ATR FT-IR결과를 비교해 보면 시간 경과에 따른 SS와 HS사이의 상평형 거동의 영향으로 AzPD 가지 구조의 영향은 줄어들었다고 볼 수 있다. 그러나 이러한 상분리 거동이 물리적 특성에 미치는 영향은 DMA의 특성분석으로부터 좀 더 상세히 고찰할 수 있다.

폴리우레탄의 DMA는 미세상 분리에 관한 정보를 얻을 수 있는 미세상 열전이 거동과 관계된 점탄성 거동에 관한 정보를 얻을 수 있어 우레탄의 연구에 매우 유용하게 이용되고 있다. Figure 6에 서로 다른 쉘연장제로 합성된  $G_{25}55PT_{20}45\text{-M-AzH32}$ ,  $G_{25}55PT_{20}45\text{-M-PDH32}$ , 그리고  $G_{25}55PT_{20}45\text{-M-BDH32}$ 의 7일, 20일, 및 60일 경과 시편의 DMA 그래프를 나타냈다. Storage modulus ( $G'$ ), loss modulus ( $G''$ ) 그리고 tan  $\delta$ 의 분석 결과로부터 얻어진 열적특성들은 Table 4에 나타냈다. Figure 6에서 온도 증가에 따른 storage modulus ( $G'$ )의 변화 곡선은 시편에 따라 차이는 있으나, 저온에서의 1차전이, 평탄영역, 그리

고 100  $^\circ\text{C}$  이상에서의 2차 전이 영역으로 이루어졌음을 알 수 있다. 1차 전이는 storage modulus ( $G'$ ) 변화 곡선의 저온에서 온도가 증가함에 따라 갑자기 감소하는 영역이 있는데 이는 SS의 유리전이 영역에 해당한다[5,6]. 유리전이 후 SPU의 경우 우레탄 HD의 수소결합으로부터 유도된 물리적 결합에 의해 고무상 평탄 영역이 나타나게 되며, 우레탄 HD의 물리적 결합이 파괴되기 시작하면 연성특성이 나타나는 구간(softing temperature,  $T_s$ )이 시작된다. 우레탄 HD에 의하여 생기는 평탄구간이 높은 온도 영역으로 넓어지는 것은 HD의 크기가 증가하고 상호 연결되면 결합력이 점차 강화되어 파괴되기 시작되는 온도가 점차 상승하게 되기 때문이다.

$G_{25}55PT_{20}45\text{-M-BDH32}$  7일, 20일 및 60일 시편의 storage modulus graph에서 저온에서의 1차전이, 평탄영역, 그리고 100  $^\circ\text{C}$  이상에서의 2차 전이 영역을 모두 볼 수 있으나, 평탄 영역이 시간이 지남에 따라 점점 넓어짐을 볼 수 있으며, 60일 시편에서 연성구간에서 완만한 기울기의 변화만 관찰되었을 뿐 급격한 감소 현상은 볼 수 없었으며, tan  $\delta$  그래프에서도 같은 경향을 나타냈다.  $G_{25}55PT_{20}45\text{-M-PDH32}$ 는  $G_{25}55PT_{20}45\text{-M-BDH}$ 와 유사하게 7일, 20일 및 60일 시편의 storage modulus graph에서 3영역을 모두 볼 수 있었으며, 60일 시편에서는 평탄구간이 생성되었으며, 불규칙구조 우레탄 HD과 SS간의 상호작용에 의해 발생하는 전이가 50~100  $^\circ\text{C}$ 에 관찰되었으며,  $T_s = 105^\circ\text{C}$  이상에서 급격한 변화구간이 발생하는 것을 볼 수 있다.  $G_{25}55PT_{20}45\text{-M-AzH32}$  7일 및 20일 시편의 storage modulus 그래프에서는 SS의 유리전이 이후 평탄 영역과 연성구간을 거의 볼 수 없으나, 60일 시편에서는  $G_{25}55PT_{20}45\text{-M-PDH32}$ 와 유사한 거동을 나타내어 평탄구간이 생성되었으며, 불규칙구조 우레탄 HD과 SS간의 상호작용에 의해 발생하는 전이가 50~100  $^\circ\text{C}$ 에 관찰되었으며,  $T_s = 105^\circ\text{C}$  이상에서 급격한 변화구간이 발생하는 것을 볼 수 있다. 이러한 거동은 tan  $\delta$  그래프에서도 잘 나타나 있다. 7일, 20일 시편은 거의 무정형 고분자의 특성을 나타냈으나, 상평형의 진행이 이루어짐에 따라 60일 경과 후 점탄성 거동을 나타내는 것을 확인할 수 있다. SPU에서 일반적으로 탄소수 쪽수의 쉘연장제인 1,4-BD가 홀수의 1,5-PD보다 HS와 SS의 상분리 거동이 우수한 것으로 알려져 있다. 상평형이 이루어지지 않은 단계에서는 7일 20일 시편에서 그 동적 열특성은 큰 차이가 없었으나, 상평형이 좀 더 진행된 60일 경과 시편에서 상분리 거동이 우수한 1,4-BD ESPU의 경우 연성거동이 거의 나타나지 않는 반면, 1,5PD ESPU는 가지 구조의 AzPD ESPU와 유사한 점탄성 거동을 나타내며, 또한 유사한 연성구간 및 특성을 나타내는 것을 볼 수 있었다.

7일 시편에서 GAP의  $T_g$ 가 AzPD ESPU > 1,5PD ESPU > 1,4-BD

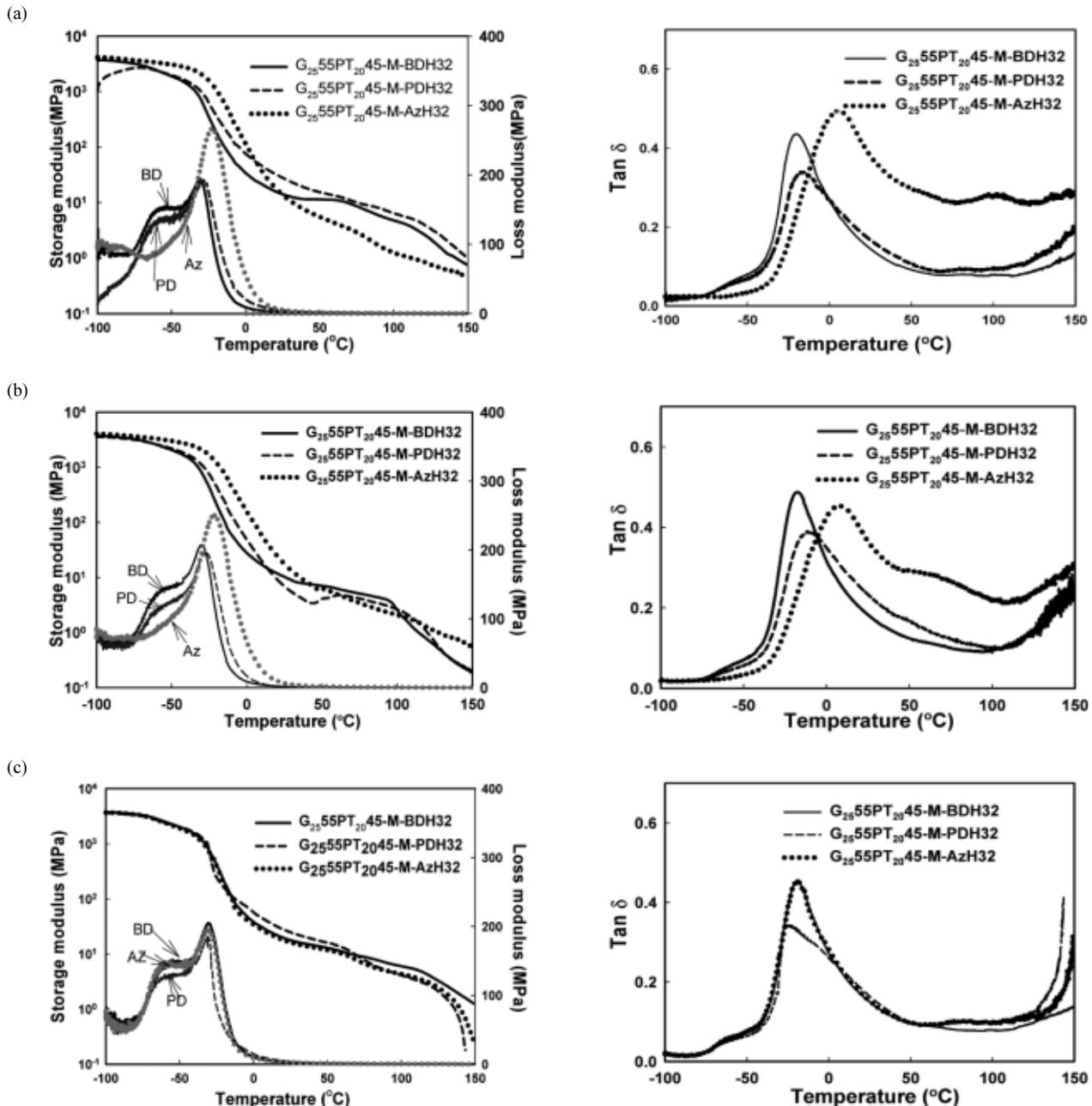


Figure 6. DMA graphs of GAP/PTMG ESUs : (a) 7 days sample, (b) 20 days sample, and (c) 60 days sample.

ESPU의 순으로 높은 것은 SS와 HS의 상혼합 정도 순서와 같은 것으로 이것은 위의 결과 및 앞의 DSC, ATR FT-IR결과와 일치하는 것이다. 60일 시편에서는 GAP의  $T_g$ 가 거의 동일하게 나타났다.

또한 loss modulus 그래프와  $\tan \delta$  그래프에서 storage modulus의 유리전이 영역보다 낮은 온도영역에서 분리되는 피크를 발견할 수 있었다. 이는 DSC와 storage modulus에서 분리되지 않았던 PTMG의 유리전이거동이 관찰된 것으로 볼 수 있다. 이 피크는  $G_{25}55PT_{20}45-M-PDH32$ 와  $G_{25}55PT_{20}45-M-BDH32$ 에서는 모든 시편에서 관찰되었으나  $G_{25}55PT_{20}45-M-AzH32$ 의 7일 시편에서는 전혀 관찰되지 않았으며, 20일 시편에서는 흔적을 볼 수 있으며 60일 시편에서는 명확히 storage modulus, loss modulus 그래프와  $\tan \delta$  그래프 모두에서 관찰 할 수 있다. 상분리된 블록 공중합체와 혼합되지 않는 블렌드들은 유리전이

온도가 차이가 난다면 2개의 유리전이온도를 관찰할 수 있다[16]. 따라서 SS인 GAP과 PTMG에 해당하는 2개의 유리전이온도가 관찰된 경우 GAP/PTMG ESUs 내에서 GAP과 PTMG는 미세 상분리된 상태로 존재한다고 볼 수 있다.  $G_{25}55PT_{20}45-M-PDH32$ 와  $G_{25}55PT_{20}45-M-BDH32$ 에서는 GAP과 PTMG가 미세상 분리된 상태로 제조 초기부터 존재하였으나, AzPD ESPU의 경우 초기에는 GAP과 PTMG가 혼합된 상으로 존재하다가 상평형의 진행에 따라 GAP과 PTMG의 상분리가 진행된 것으로 볼 수 있다. GAP과 같은 작용기를 갖는 AzPD로 이루어진 우레탄 HS가 일시적으로 GAP과 PTMG의 상혼합 효과를 부여 하였으나 상평형 과정의 진행에 따라 우레탄 HS가 빠져나감에 따라 GAP과 PTMG가 다시 상분리되어 PTMG의 상거동이 관찰된 것으로 볼 수 있다.

## 4. 결 론

새로운 에너지 함유 쇠연장제인 3-azidopropane-1,2-diol을 이용하여 하드세그먼트 함량이 32%이며, 에너지 함유물질 함량 45%인 GAP/PTMG ESPU를 중량평균분자량 약 61 K로 합성할 수 있었다. 하드세그먼트에서의 결정화 특성이 다른 쇠연장제를 같은 조건에서 annealing한 시편의 시간 경과에 따른 상거동 특성을 분석하여 상평형 진행 특성을 관찰할 수 있었다. 1,4-BD GAP/PTMG ESPU는 초기에 점탄성거동의 TPE특성을 나타냈으나, 상평형이 진행됨에 따라 고무평탄영역이 확대되어 고온에서 흐름 특성이 점점 약해졌다. 새로운 에너지 함유 쇠연장제로 가지 구조이며, 에너지 함유 폴리올과 같은 작용기를 갖는 AzPD의 GAP/PTMG ESPU는 1,4-BD 또는 1,5-PD계 GAP/PTMG ESPU보다 높은 상혼화 특성이 있었으나, 상평형에 도달 되었을 때 1,5-PD계 GAP/PTMG ESPU와 유사한 점탄성 거동을 나타내는 쇠연장제임을 알 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소의 지원으로 수행되었으며 이에 대해 깊이 감사드립니다(계약번호 UD030000AD).

## 참 고 문 헌

1. B. D. Andrea, F. Lillo, A. Faure, and C. Perut, *Acta Astronautica*, **47**, 2 (2000).
2. A. Provatias, DSTO-TR-0966, (2000) ; J. P. Agrawal, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **24**, 1 (1998).
3. Y. Ou, B. Chen, H. Yan, H. Jia, J. Li, and S. Dong, *J. of Propulsion and power*, **11**, 838 (1995).
4. A. N. Nazare, S. N. Aathana, and H. J. Singh, *Energetic Materials*, **10**, 43 (1992).
5. G. Holden, H. R. Legge, R. Quirk, and H. E. Schroeder, *Thermoplastic Elastomers*, Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati (1996).
6. S. Fakirov, *Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
7. W. G. Miller and J. H. Saunders, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1277 (1969).
8. G. Holden, H. R. Legge, R. Quirk, and H. E. Schroeder, *Thermoplastic Elastomers*, 2, Hanser Gargner Publication (1996).
9. C. Hepburn, *Polyurethane Elastomers*, Elsevier Science, New York (1992).
10. J. D. Ingham, W. L. Petty, and P. L. Nichols, Jr., *J. Org. Chem.*, **21**, 373 (1956).
11. (a) Y. Li, T. Gao, J. Liu, K. Linliu, C. R. Desper, and B. Chu, *Macromolecules*, **25**, 7365 (1992); (b) S. Abouzahr and G. L. Wilkes, *Journal of Applied Polymer Science*, **29**, 2695 (1984); (c) C. E. Wilkes and C. S. Yusek, *J. Macromolecular Science : Physics.*, **B7**, 157 (1973); (d) R. Bonart and E. H. Muller, *J. Macromolecular Science : Physics.*, **B10**, 177 (1974); (e) T. R. Hesketh, J. W. C. Van Bogart, and S. L. Cooper, *Polymer Engineering and Science*, **20**, 190 (1980); (f) V. A. Vilensky and Y. S. Lipatov, *Polymer*, **35**, 3069 (1994); (g) J. T. Koberstein and T. P. Russell, *Macromolecules*, **19**, 714 (1986); (h) C. S. Paik Sung, C. B. Hu, and C. S. Wu, *Macromolecules*, **13**, 111 (1980); (i) R. W. Seymour and S. L. Cooper, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **9**, 689 (1971).
12. M. M. Coleman, K. H. Lee, D. J. Skrovaneck, and P. C. Painter, *Macromolecules*, **19**, 2149 (1986).
13. C. M. Brenette, S. L. Hsu, and W. J. Macknight, *Macromolecules*, **15**, 71 (1982)
14. B. Finck and H. Graindorge, *New Molecules for high Energetic Materials*. In 27th int. annu. ICT Conf. (energetic materials), 23 (1996).
15. G. Holden, H. R. Legge, R. Quirk, and H. E. Schroeder, *Thermoplastic Elastomers*, 15 (1996).
16. X. R. Li, J. Zhang, and Y. Li, *Macromolecules*, **37**, 7584 (2004).